

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **88201107.5**

Int. Cl.⁴: **C23C 22/86 , B01D 13/02**

Anmeldetag: **02.06.88**

Priorität: **05.06.87 DE 3718829**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.12.88 Patentblatt 88/50

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

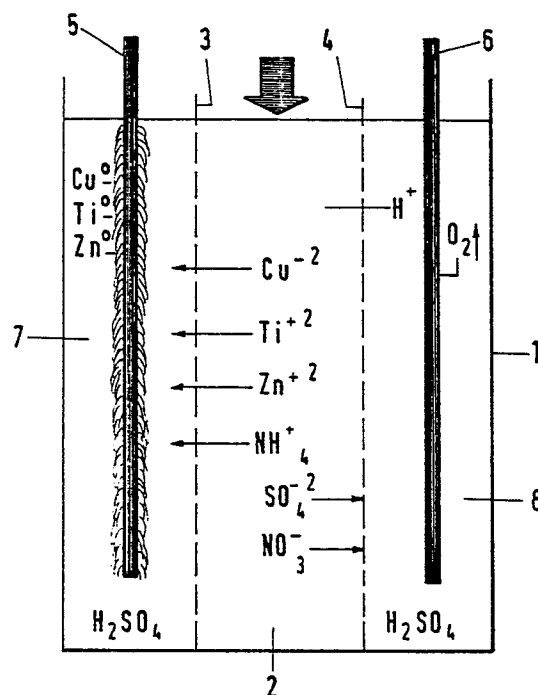
Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT AG**
Reuterweg 14 Postfach 3724
D-6000 Frankfurt/M.1(DE)

Erfinder: **Pötzschke, Manfred, Dr.**
Ulmenweg 45
D-6242 Kronberg(DE)
 Erfinder: **Brücken, Volker**
Wiesbadener Strasse 126
D-6240 Königstein(DE)

Anwendung der Elektrodialyse zur Regeneration von Säurelösungen.

Zur Herstellung von dunkelgrauen bis schwarzen Deckschichten einheitlicher Farbtönung auf aus Zink-Kupfer-Titanlegierungen bestehenden Formkörpern wird eine Säurelösung aus 60 bis 95 Vol.% Wasser, 5 bis 40 Vol.% Salpetersäure und 2,5 bis 10 Vol.% Schwefelsäure benutzt.

Zur Regeneration dieser Säurelösung ist die Anwendung des Elektrodialyse-Verfahren, bei dem die Säurelösung durch eine von permselektiven Membranen (3-4) begrenzte und zwischen einem Elektrodenpaar (5, 6) angeordnete Dialysierzelle (2) geleitet wird, vorgesehen.



EP 0 294 877 A1

Anwendung der Elektrodialyse zur Regeneration von Säurelösungen

Die Erfindung betrifft die Anwendung der Elektrodialyse zur Regeneration von gebrauchten, Metallionen enthaltenden Säurelösungen, die durch eine von permselektiven Membranen begrenzte und zwischen einem Elektrodenpaar angeordnete Dialysierzelle geleitet wird.

Unter normalen atmosphärischen Bedingungen bilden sich auf den Oberflächen von aus Zink oder Zinklegierungen bestehenden Formkörpern, insbesondere auf durch Walzen hergestellten Blechen und Bändern schützende Deckschichten aus basischem Zinkkarbonat. Die Bildung dieser Deckschichten benötigt bei einer Atmosphäre mit 75 % relativer Luftfeuchtigkeit etwa drei Tage. Diese Deckschichten weisen je nach der legierungsmäßigen Zusammensetzung der Formkörper, nach der örtlichen Lage sowie in Abhängigkeit von der Atmosphäre und Zeit einen hell- bis dunkelgrauen Farbton auf. Die Ausbildung solcher Deckschichten wird jedoch durch den Gehalt der Luft an Verunreinigungen, z.B. an Schwefeldioxid verzögert bzw. verhindert.

Es ist deshalb in zahlreichen Fällen aus ästhetischen Gründen eine Oberflächenbehandlung erforderlich. Die technischen Vorteile einer solchen Behandlung bestehen in der Vereinheitlichung der Deckschichtbildung. Durch die Oberflächenbehandlung läßt sich eine gleichmäßige Farbtönung erzielen.

Zur Herstellung von dunkelgrauen bis schwarzen Deckschichten einheitlicher Farbtönung auf aus Zink-Kupfer-Titan-Legierungen bestehenden Formkörpern, insbesondere auf durch Walzen hergestellten Blechen und Bändern ist es bekannt, die Formkörper in einer Lösung aus 60 bis 90 Vol.% Wasser, 10 bis 40 Vol.% Salpetersäure und 5 bis 10 Vol.% Schwefelsäure zu behandeln (DE-PS 27 57 592). Die die Deckschichtbildung bewirkende Beizreaktion ist zu ca. 2/3 auf die Reduktion von Salpetersäure zu Ammonium und zu ca. 1/3 auf die Reduktion von Wasserstoff-Ionen zu Wasserstoff zurückzuführen. In der benutzten Säurelösung sind Zink-, Kupfer-, Titan- und NH_4 -Kationen enthalten.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Metalle, vorzugsweise Zink, aus der Säurelösung zurückzugewinnen und gleichzeitig das Ammonium zu entfernen, so daß die gereinigte Säurelösung im Kreislauf gefahren werden kann und die Zugabe von Chemikalien zum Auffrischen der Säurelösung möglichst gering ist.

Die Lösung dieser Aufgabe besteht in der Anwendung der Elektrodialyse auf die zur Herstellung von dunkelgrauen bis schwarzen Deckschichten einheitlicher Farbtönung auf aus Zink-Kupfer-Titan-

Legierung bestehenden Formkörpern eingesetzte Säurelösung, bestehend aus 60 bis 95 Vol.% Wasser, 5 bis 40 Vol.% Salpetersäure und 2,5 bis 10 Vol.% Schwefelsäure.

Die Erfindung ist im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels und durch die Zeichnung näher erläutert.

Ein zur Herstellung dunkelgrauer Deckschichten auf aus Zink-Kupfer-Titan-Legierung bestehenden Blechen benutztes Bad mit 3,5 m³ Säurelösung aus 85 Vol.% Wasser, 10 Vol.% Salpetersäure und 5 Vol.% Schwefelsäure, in das jedes einzelne Blech ca. 60 s lang getaucht wird, enthält nach etwa zwölfstündiger Benutzungsdauer 140 kg Zinkionen, je 14 g Kupfer- und Titanionen sowie 6 kg Ammoniumionen. Die mit den genannten Kationen angereicherte Säurelösung wird der in der Mitte einer Dreifachzellen-Elektrodialyse-Einrichtung (1) liegenden Dialysierzelle (2) zugeführt. Diese ist durch zwei kationenselektive Ionenaustauscher-Membranen (3,4) von den jeweils mit 25 %iger Schwefelsäure gefüllten und mit je einer darin angeordneten Elektrode (5,6) versehenen Anodenzone (7) und Kathodenzone (8) getrennt. Durch das Anlegen eines elektrischen Potentialgefälles wandern die Zink-, Kupfer-, Titan- und Ammonium-Kationen aus der Dialysierzelle (2) in die Kathodenzone (8) und werden gegen Wasserstoff ausgetauscht, der aus der Anodenzone (7) in die Dialysierzelle (2) gelangt. Die Metallionen können entweder direkt an der Kathode (5) abgeschieden werden oder nur in die Schwefelsäure überführt werden, wobei die Abscheidung erst später erfolgen kann. Die Reaktion des Ammoniumions zu Ammoniak wird durch den niedrigen pH-Wert in der Kathodenzone (8) unterdrückt. Da die Membranen (3,4) nur für Kationen durchlässig sind, wird das Nitrat der Salpetersäure nicht in die Anodenzone (7) überführt und somit die anodische Zersetzung des Nitrats verhindert.

Der mit der erfindungsgemäßen Maßnahme erzielte Vorteil ist insbesondere darin zu sehen, daß die Zusammensetzung der vorstehend beschriebenen Säurelösung konstant gehalten werden kann und nur von Zeit zu Zeit ein Auffrischen durch Salpetersäure erforderlich ist.

Ansprüche

Anwendung der Elektrodialyse zur Regeneration von gebrauchten, Metallionen enthaltenden Säurelösungen, die durch eine von permselektiven Membranen begrenzte und zwischen einem Elektrodenpaar angeordnete Dialysierzelle geleitet wer-

den, auf eine zur Herstellung von dunkelgrauen bis schwarzen Deckschichten einheitlicher Farbtönung auf aus Zink-Kupfer-Titanlegierungen bestehenden Formkörpern, vorzugsweise auf durch Walzen hergestellten Blechen und Bändern benutzte Säurelösung aus 60 bis 95 Vol.% Wasser, 5 bis 40 Vol.% Salpetersäure und 2,5 bis 10 Vol.% Schwefelsäure.

5

10

15

20

25

30

35

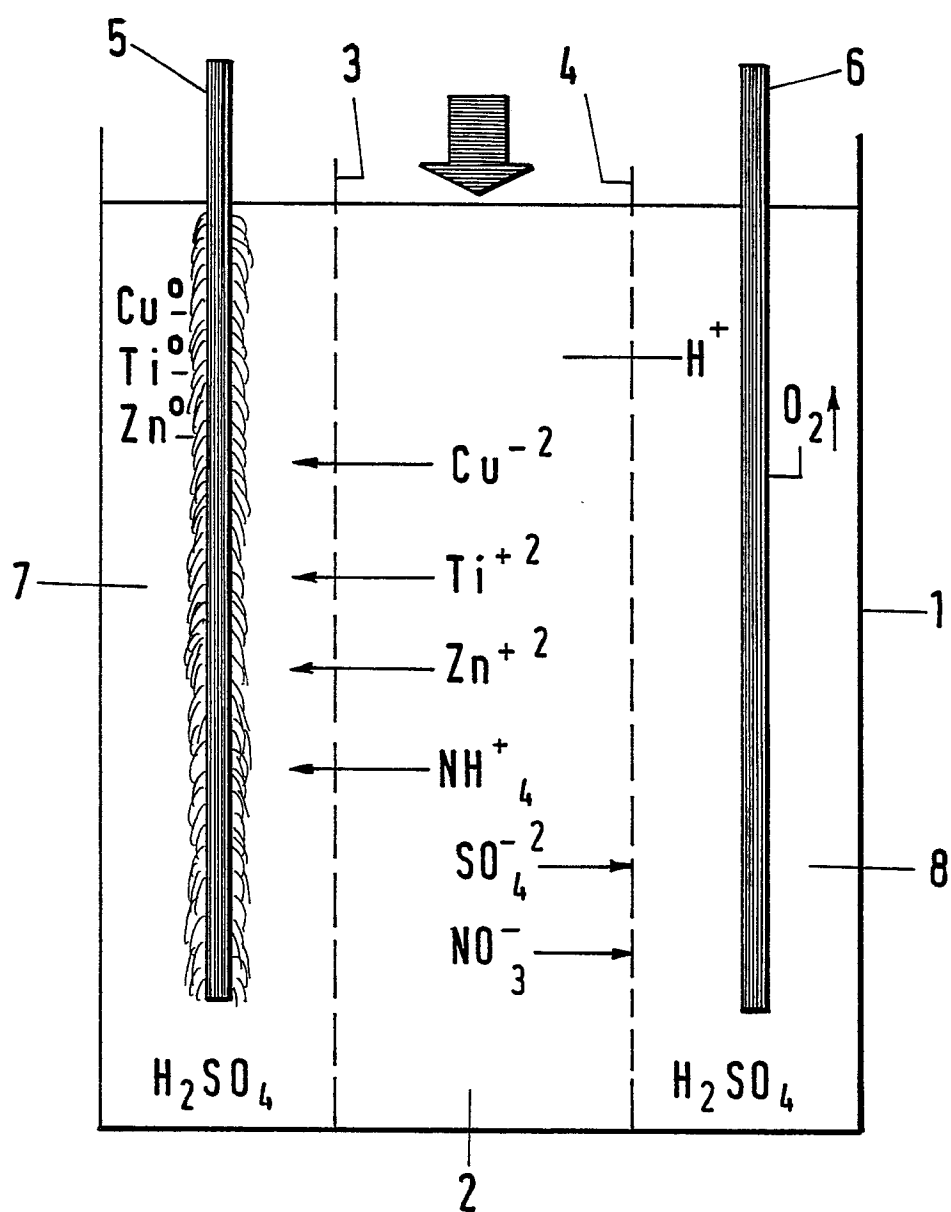
40

45

50

55

3





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 20 1107

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	US-A-3 764 503 (L.E. NANCY et al.) * Ansprüche 1,13; Spalte 8, Beispiel III; Absatz 6 *	1	C 23 C 22/86 B 01 D 13/02
A	US-A-4 149 951 (W.L. EDDLEMAN) * Anspruch 1; Absatz 2 *	1	
A	GB-A- 992 767 (IONICS INC.) * Anspruch 1; Absatz 1 *	1	
A	FR-A-2 273 082 (SOCIETE D'ETUDE POUR LA REGENERATION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE) * Anspruch 1; Absatz 1 *	1	
A	INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, Band 47, Nr. 1, Januar 1955, Seiten 67-70, American Chemical Society, Columbus, Ohio, US; H.C. BRAMER et al.: "Electrolytic regeneration of spent pickling solutions" * Seite 68, Spalte 1 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 23 C C 23 F C 23 G B 01 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12-09-1988	Prüfer DE ANNA P.L.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	